

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-226268

(P2002-226268A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 4 B 35/495  
C 2 3 C 14/34  
// H 0 1 L 27/105

識別記号

F I テーマート\*(参考)  
C 2 3 C 14/34 A 4 G 0 3 0  
C 0 4 B 35/00 J 4 K 0 2 9  
H 0 1 L 27/10 4 4 4 C 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願2001-19257(P2001-19257)

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都港区芝浦一丁目2番1号

(22)出願日 平成13年1月26日(2001.1.26)

(72)発明者 金井 邦夫

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社先端エレクトロニクス研究所内

Fターム(参考) 4G030 AA09 AA26 GA23  
4K029 BD01 CA05 DC05 DC09  
5F083 FR01 GA21 JA15 JA38 JA45  
PR00 PR33

(54)【発明の名称】ストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法および焼結体

(57)【要約】

【課題】ストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の密度を高密度化を計る。

【解決手段】主成分が酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムからなる混合原料を仮焼きし、必要により粉碎を行ない、得られた混合粉末を焼結用型に充填し、放電プラズマ焼結することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分が酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムからなる混合原料を仮焼きし、必要により粉碎を行ない、得られた混合粉末を焼結用型に充填し、放電プラズマ焼結することを特徴とするストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法。

【請求項2】 前記放電プラズマ焼結した焼結体を温度1000～1300°Cで熱処理する請求項1に記載のストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法。

【請求項3】 ストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の密度が、相対密度で69%以上である請求項1または2に記載の方法により製造されたストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はストロンチウム・ルテニウム酸化物 ( $\text{SrRuO}_3$ ) 薄膜等をスパッタリング法などで作るのに用いるストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の製造方法および焼結体に関するもので、得に強誘電体メモリなどの各種電子部品を構成する電極用として好適である。

【0002】

【従来の技術】 現在、半導体メモリとして強誘電体メモリ (FeRAM) の実用化が盛んに進められており、メモリのキャッシュ用として例えばチタン酸ジルコニア酸鉛薄膜に電極を取り付けた強誘電体薄膜素子が用いられている。しかし、電極としてPtが用いられていることから、分極反転の繰り返しによって強誘電体の分極反転疲労が実用上課題となっている。この問題解決の1つとして導電性のストロンチウム・ルテニウム酸化物を用いることが考えられるが、強誘電体薄膜上にスパッタリングしたときの密着性に課題がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 この密着性の問題は、ストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットの密度が低い、すなわち空孔の多い焼結体であることが原因である。

【0004】

【発明が解決する手段】 そこで本発明は難焼結材であるストロンチウム・ルテニウム酸化物焼結体の密度を高密度化すべくその製造方法、特に焼結法について検討を行ったものである。焼結法には常圧焼結法、酸素雰囲気中加圧焼結法、ホットプレス焼結法、熱間静水圧焼結法などが一般的に用いられているが、本発明は、酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの混合粉末を型に込み直接パルス状の電気エネルギーを投入し、加圧下で焼結を行う放電プラズマ焼結法を用いることで、クラックフリーの高密度焼結体を得られることを見出したものである。

【0005】 すなわち、ストロンチウム・ルテニウム酸化物の製造において、炭酸ストロンチウムと酸化ルテニ

ウムを所望の組成に秤量し、混合後仮焼し酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの酸化物粉末を作製する。またはその仮焼粉を粉碎した粉碎粉を作製する。この酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの混合粉末を内径100mmのセラミックス製の型に充填し、真空中で7～10Vの直流パレス電圧電流を印加し49～98MPaの圧力をかけ、温度1300～1500°Cで焼結することによりクラックフリーで焼結体密度69%以上の高密度焼結体とする。またこの状態では焼結時に大きな歪みを受けたままのため加工したときにクラックが発生するため、それを防止するために歪み取りとして1000～1300°Cで熱処理するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 成分である炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムを所望の組成比となるように秤量し、純水を媒体にしてジルコニアボールを用いたボールミルで混合、乾燥する。これを900～1300°Cで約2時間仮焼し酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの混合粉末とする。または仮焼粉をボールミルで粉碎し乾燥した酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの混合粉末とする。次にセラミックス製の型に混合粉を充填し、真空中で7～10Vの直流電流電圧を印加し49～98MPaの圧力をかけ、昇温15分、保持温度1300～1500°C、保持時間15分で放電プラズマ焼結する。次に大気中1000～1300°C、保持時間約3時間熱処理する。この焼結体を研磨加工した後、ろう材を用いてバッキングプレートにボンディングを行ってターゲットとする。

【0007】 (実施例1) 炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムを  $\text{SrRuO}_3$  となるように秤量し、ボールミルで湿式混合し、乾燥して原料とした。この原料を1000°C×2時間で仮焼きを行った。この仮焼粉を内径105mmのセラミックス製の型に充填し、7Vの直流電流電圧を印加し、圧力49MPa、昇温速度15分、保持温度1300°C、保持時間15分で焼結した。また、焼成条件を変え、10Vの直流電流電圧を印加し、圧力98MPa、昇温速度15分、保持温度1500°C、保持時間15分で焼結した。

【0008】 (実施例2) 実施例1で製造した仮焼粉を用い、ボールミルで湿式粉碎して粉碎粉を得た。次にこの粉碎粉を内径105mmのセラミックス製の型に充填後9Vの直流電流電圧を印加し、圧力73MPa、昇温速度15分、保持温度1400°C、保持時間15分で焼結した。

【0009】 (比較例1) 比較のために原料に対して仮焼きを行なわないで製造を行なった。炭酸ストロンチウムと酸化ルテニウムを  $\text{SrRuO}_3$  となるように秤量し、ボールミルで湿式混合し、乾燥して原料とした。この原料を内径105mmのセラミックス製の型に充填し、8Vの直流電流電圧を印加し、圧力98MPa、昇温速度15分、保持温度1400°C、保持時間15分で焼結した。

【0010】 (比較例2) 比較のために放電プラズマ焼結を用いない、従来の製法で製造を行なった。実施例1

での仮焼粉をボールミルで粉碎した粉碎粉に有機バインダーを添加し、ライカイ機で造粒後圧力196MPaで成形した。これを500°Cで4時間脱バインダーを行い、昇温速度100°C/h、保持温度1500°Cで2時間、1650°Cで4時間、

酸素雰囲気中で焼結した。

【0011】

【表1】

原料 (比較例1)	混合粉末			従来法 (比較例2)
	仮焼粉	仮焼粉	粉碎粉	
直流電流電圧 V	8	7	10	9
加圧 MPa	9.8	4.9	9.8	7.3
保持温度 °C	1400	1300	1500	1400
クラック	あり	なし	なし	なし
相対密度 %	56	77	86	82
金属ルテニウムの析出	焼結体表面から内部に向かって約1mm有り			なし

【0012】表1から仮焼または粉碎した酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの混合粉末を直流パルス電流電圧を7~10V、加圧49~98MPa、保持温度1300~1500°Cで放電プラズマ焼結することで、クラックの発生がなく高密度な焼結体が得られることがわかる。密度は焼結体表面に析出した金属ルテニウムをすべて除去してから測定したものである。

【0013】混合粉でのクラック発生および密度の低下は、原料に炭酸ストロンチウムを使用しているために焼結時CO<sub>2</sub>が抜け出ることが原因と考えられる。なお金

属ルテニウムが焼結体全面に焼結体内部に向かって約1mm析出しているが、それ以上の析出はなくSrRuO<sub>3</sub>組成になっていることを確認した。析出部はたとえ存在しても焼結体表面は加工しろであるため金属ルテニウムの析出部は除去される。

【0014】(実施例3)実施例2の混合粉末が仮焼粉を粉碎した粉碎粉を用い、作製した焼結体を温度1000~1300°C、保持時間3時間、大気中で熱処理した。

【0015】

【表2】

熱処理温度 °C	850	1000	1200	1300	1400
加工時クラックの発生	あり	なし	なし	なし	なし
異相の発生	なし	なし	なし	なし	若干有り
相対密度 %	82	82	82	82	82

【0016】表2から熱処理1000~1300°Cまでは密度の低下がなく加工時クラックの発生もない。熱処理1000°C以下では放電プラズマ焼結時の歪みが充分に取れず加工時にクラックが発生したものと考える。また熱処理1400°C以上では加工時クラックの発生はないが、異相が発生する。1200°Cで熱処理した材料を直径100mm、厚み5mmの形状に加工したが、その際析出した金属ルテニウムはすべて除去した。その後ろう材を用いてバッキングプレートにボンディングを行い、スパッタリング用ターゲット

トを作製しスパッタを行った結果良好な薄膜の形成ができた。

【0017】

【発明の効果】本発明によって、酸化ストロンチウムと酸化ルテニウムの混合粉末を放電プラズマ焼結した後熱処理することで、相対密度69%以上で加工時にクラックの発生がないストロンチウム・ルテニウム酸化物ターゲットが得られる。またこのターゲットを用いスパッタリングで薄膜を形成した場合良好な膜を形成できる。